

(54) PHENOL RESIN MODIFIED WITH PETROLEUM-DERIVED HEAVY OIL OR PITCH AND ITS PRODUCTION

- (11) 2-274714 (A) (43) 8.11.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-95366 (22) 17.4.1989
 (71) KASHIMA SEKIYU K.K. (72) MASAHIRO TSUMURA(2)
 (51) Int. Cl. C08G8 28

PURPOSE: To obtain the subject phenolic resin excellent in heat resistance, oxidation resistance and mechanical strengths by mixing a specified petroleum-derived heavy oil or pitch with a formaldehyde polymer under specified conditions, adding a phenol to the mixture and polycondensing the reaction mixture.

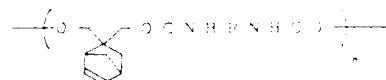
CONSTITUTION: 1mol of a petroleum-derived heavy oil or pitch having an aromatic hydrocarbon fraction (fa) value of 0.40-0.95, an aromatic ring H content (Ha) value of 20-80% is mixed with a formaldehyde polymer (e.g. paraformaldehyde) is an amount of 1 to 10 (in terms of the number of moles of HCHO), and 0.3 to 5mol, per mol of the petroleum-derived heavy oil or pitch, of a phenol (e.g. phenol) is added to the obtained mixture at a rate of 0.05 to 5wt.% based on the total weight of the petroleum-derived heavy oil and pitch, while heating it under agitation in the presence of an acid catalyst (e.g. p-toluenesulfonic acid), and the resulting mixture is polycondensed.

(54) POLYURETHANE COMPOUND AND ITS PRODUCTION

- (11) 2-274715 (A) (43) 8.11.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-96726 (22) 17.4.1989
 (71) SHOWA DENKO K.K. (72) HITOSHI NAKAMURA(1)
 (51) Int. Cl. C08G18 32 C09D175 04

PURPOSE: To obtain a polyurethane compound of excellent heat resistance into which functional groups can be easily introduced by selecting a specified polyurethane compound.

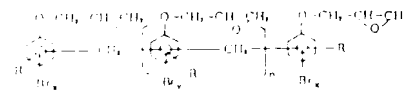
CONSTITUTION: A polyurethane compound of the formula (wherein R is an alkyl or an aryl; and $n \geq 10$ in terms of a number-average MW of PS) desirably obtained by the polyaddition of 5-norbornene-2,2-dimethanol to a diisocyanate (e.g. hexamethylene diisocyanate) is selected.

**(54) PRODUCTION OF BROMINATED NOVOLAC EPOXY RESIN**

- (11) 2-274716 (A) (43) 8.11.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-96280 (22) 18.4.1989
 (71) NIPPON KAYAKU CO LTD (72) HIROMI MORITA(3)
 (51) Int. Cl. C08G59 08, C07D303 27

PURPOSE: To decrease the amount of waste water and to lower the hydrolyzable chlorine content of the subject resin by producing this resin by a specified process.

CONSTITUTION: The subject resin of the formula (wherein R is H or CH_3 ; (n) is 0 to 10 on the average; and (x) and (y) are each 0 to 2 and cannot be 0 simultaneously) is produced by dissolving a novolac resin (e.g. phenol novolac resin) in a mixed solvent comprising a halohydrocarbon of a b.p. $\leq 90^\circ\text{C}$ (e.g. CHCl_3) and a lower alcohol (e.g. CH_3OH), brominating the resin to form a brominated novolac resin, removing the lower alcohol from the reaction solution by washing with water or distillation, distilling most of the halohydrocarbon, adding an epihalohydrin (e.g. epichlorohydrin) to the mixture, substantially completely removing residual halohydrocarbon desirably in a vacuum, optionally adding an epihalohydrin to the residual brominated novolac resin epihalohydrin solution and optionally adding a quat. salt (e.g. tetramethylammonium chloride) to the mixture and reacting the resulting mixture with an alkali metal hydroxide (e.g. NaOH).



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-274714

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 8/28

識別記号
NBM

庁内整理番号
8215-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月8日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全8頁)

⑮ 発明の名称 石油系重質油類またはビッチ類により変性したフェノール樹脂及びその製造法

⑯ 特 願 平1-95366

⑰ 出 願 平1(1989)4月17日

⑱ 発 明 者 津 村 雅 洋 茨城県鹿島郡波崎町土合本町2丁目9809-47 鹿島石油社宅16-306

⑲ 発 明 者 宮 内 秀 明 茨城県鹿島郡波崎町土合本町2丁目9809-47 鹿島石油社宅15-305

⑳ 発 明 者 武 田 春 彦 茨城県鹿島郡波崎町土合本町2丁目9809-47 鹿島石油社宅13-401

㉑ 出 願 人 鹿島石油株式会社 東京都千代田区紀尾井町3番6号

㉒ 代 理 人 弁理士 伊 藤 豊

明 細 書

1. 発明の名称

石油系重質油類またはビッチ類により変性したフェノール樹脂及びその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 芳香族炭化水素分率 f 値が0.40~0.95、芳香環水素量 H 値が20~80%である石油系重質油類またはビッチ類1モルに対して、ホルムアルデヒド重合物を、ホルムアルデヒド換算のモル数が1~10になるように混合し、酸触媒の存在下に加熱攪拌しながら、フェノール類を該石油系重質油類またはビッチ類と該ホルムアルデヒド重合物の合計重量に対して0.05~5重量%分の添加速度で添加し、その際に該石油系重質油類またはビッチ類1モルに対して添加するフェノール類のモル数が0.3~5になるようにして、重合させてなることを特徴とする、石油系重質油類またはビッチ類により変性したフェノール樹脂の製造方法。

(2) 請求項(1)記載の石油系重質油類またはビッチ類が、主として2~4種の縮合多環芳香族炭化水素である、石油系重質油類またはビッチ類により変性したフェノール樹脂の製造方法。

(3) 請求項(1)記載のフェノール類が、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシンの群から選ばれた1種もしくは2種以上のフェノール系化合物である、石油系重質油類またはビッチ類により変性したフェノール樹脂の製造方法。

(4) フェノール類を添加する時期が、残存する遊離ホルムアルデヒド量より推定したホルムアルデヒドの反応率として70%以下である、請求項(1)記載の石油系重質油類またはビッチ類により変性したフェノール樹脂の製造方法。

(5) 請求項(1)~(4)のいずれかに記載の方法により得られた、熱硬化性の耐熱性、耐酸化性、機械的特性に優れた変性フェノール樹脂。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、石油系重質油類またはピッチ類により変性したフェノール樹脂およびその製造方法に関するものである。

(従来技術)

フェノール樹脂は、機械的性質が優れており、古くから広く用いられているが、耐光性、耐アルカリ性がやや低く、水分あるいはアルコールを吸収して寸法および電気抵抗が変化し易く、耐熱性、特に高温時の耐酸化性がやや低い問題がある。このような問題を解決するために、種々の変性が検討されている。特に、光、化学薬品、酸化等による変性に耐性を付与するために、油脂、ロジンあるいは中性の芳香族化合物を用いた変性に興味をもたれて来た。

實業露らは、*m*-キシレン-ホルムアルデヒド樹脂とノボラックとの反応を研究し、*m*-キシレン-ホルムアルデヒド樹脂がノボラックの硬化剤として使用できることを示した。

また、*m*-キシレンとホルムアルデヒドを反応

させた後に、低分子量のフェノール類を添加して反応させても、完全には不溶化せず、フェノール類は硬化剤としての能力が小さいことも示している〔工業化学雑誌、第60巻、1579頁(1957)〕。

また、特公昭53-5705号公報には、メシチレンを主成分とするアルキルベンゼンとホルムアルデヒドを反応させて得たメシチレン樹脂を乾性油とフェノール類によって変性し、さらにレゾール化して得られる、乾性油変性フェノール樹脂が開示されている。この樹脂の製造の際に、反応の前半に使用する触媒が酸であり、反応の後半に使用する触媒が塩基であるために、反応の前半と後半の触媒が共存出来ないものであるから、必ず二段以上の工程に分割する必要がある。また、塩基性触媒が酸の中和のために消費される問題があり、これらのためにコスト的に不利である。

また、特開昭61-235413号公報には、芳香族炭化水素-ホルムアルデヒド樹脂とフェノールとを反応させて、フェノール変性芳香族炭化

- 3 -

水素樹脂を製造する際に、芳香族炭化水素-ホルムアルデヒド樹脂としてジアルキルメタン含有量が5重量%以下、キシレノール値が15モル/kg以上の高反応性のものを使用することにより、耐熱性に優れた熱硬化性樹脂が得られることを開示している。この樹脂は、固有色が薄く、優れた性質を示すが、硬化が遅くて、高温、長時間を要する欠点がある。

これらの方法は、いずれもまず芳香族炭化水素-ホルムアルデヒド樹脂を製造する工程と、次段の芳香族炭化水素-ホルムアルデヒド樹脂とフェノール類とを反応させる工程とからなる、複数段階の製法であり、製造工程、特に制御システムが複雑であって、設備コスト、ひいては製造コストが高くなる問題がある。

また、特公昭60-36209号公報には、アセナフテン、アセナフチレンおよびこれらの誘導体からなる群から選択された1種または2種以上の多環芳香族炭化水素類に、フェノール類およびホルムアルデヒドを混合し、酸触媒の存在下、一

- 4 -

段階工程で加熱反応させる方法を開示している。この方法は、多環芳香族炭化水素の中で、ホルムアルデヒドとの反応性の高い化合物を選択的に用いるために、優れた性質の変性フェノール樹脂を得ることが出来る利点を有するが、石油や石炭の熱分解物の中に、これらの化合物を多量に含有するものはなく、大量に生産するためには合成する必要がある、コストが高くなる欠点がある。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、油脂、ロジンあるいは中性の芳香族炭化水素で変性したフェノール樹脂の欠点である、製造工程が複雑で多段の実施が必要なが多い問題や、反応性が小さいものが多くて特殊な原料を用いないと熱硬化し難いことが多いために、原料コストや硬化に要するコストが高い問題を解決することを目的とする。

また、本発明は、そのような特殊な製造法を開発することにより、従来のフェノール樹脂では得られない耐熱性、耐酸化性、機械的強度の優れた

- 5 -

- 6 -

新規な変性フェノール樹脂を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は；

① 芳香族炭化水素分率 f_a 値が 0.40～0.95、芳香環水素量 H_a 値が 20～80%である石油系重質油類またはビッチ類 1 モルに対して、ホルムアルデヒド重合物を、ホルムアルデヒド換算のモル数が 1～10 になるように混合し、酸触媒の存在下に加熱攪拌しながら、フェノール類を該石油系重質油類またはビッチ類と該ホルムアルデヒド重合物の合計重量に対して 0.05～5 重量%分の添加速度で添加し、その際に該石油系重質油類またはビッチ類 1 モルに対して添加するフェノール類のモル数が 0.3～5 になるようにして、重合させてなることを特徴とする、石油系重質油類またはビッチ類により変性したフェノール樹脂の製造方法にある。

また、② フェノール類を添加する時期が、残存する遊離ホルムアルデヒド量より推定したホルム

アルデヒドの反応率として 70%以下である、石油系重質油類またはビッチ類により変性したフェノール樹脂の製造方法にある。

③ 前記の方法により得られた、熱硬化性の耐熱性、耐酸化性、機械的特性に優れた変性フェノール樹脂を提供するにある。

本発明の方法において、芳香族炭化水素分率 f_a 値および芳香環水素量 H_a 値は、次の式に示すものである。

$$f_a \text{ 値} = \frac{\text{油又はビッチ中の芳香族炭素数}}{\text{油又はビッチ中の全炭素数}} \\ H_a \text{ 値} = \frac{\text{油又はビッチ中の全水素数}}{\text{油又はビッチ中の芳香族水素数}} \times 100$$

なお、 f_a 値は、 $^{13}\text{C-NMR}$ によって求めることが出来る。また、 H_a 値は、 $^1\text{H-NMR}$ によって求めることが出来る。

本発明において原料の石油系重質油類またはビッチ類の f_a 値が小さくなると、芳香族分が少なくなるため、得られる変性フェノール樹脂の性能の改質効果、特に耐熱性、耐酸化性の改質効果が小さくなる傾向がある。特に、 f_a 値が 0.4 以

- 7 -

下の場合には、この改質効果が極めて小さくなるので好ましくない。

また、 f_a 値が 0.95 より大きい石油系重質油類またはビッチ類の場合には、芳香環水素とホルムアルデヒドとの反応性が少なくなるので好ましくない。

従って、本発明において、 f_a 値は 0.4～0.95 が望ましく、好ましくは 0.5～0.8 である。

本発明において、原料の石油系重質油類またはビッチ類の H_a 値が小さくなると、ホルムアルデヒドと反応する芳香環水素分が少なくなり、反応性が乏しくなるため、フェノール樹脂の性能の改質効果が乏しくなるので好ましくない。 H_a 値として実用性があるのは 20%以上と考えられる。

H_a 値が大きくなると、芳香環水素分の反応性が次第に小さくなる傾向を示す。 H_a 値が 80%より大きい石油系重質油類またはビッチ類を原料とした場合には、変性フェノール樹脂の強度が低くなる傾向を示すので好ましくない。本発明にお

- 8 -

いて、 H_a 値は 20～80%が望ましく、好ましくは 25～60%である。

本発明に使用する石油系重質油類またはビッチ類において、その縮合環数は特に限定されないが、好ましくは主として 2～4 環の縮合多環芳香族炭化水素である。5 環以上の縮合多環芳香族炭化水素の場合には、沸点が殆どの場合に 450℃を超えるため、狭い沸点範囲のものを集め難く、品質が安定しない問題がある。また、主に単環芳香族炭化水素である場合には、ホルムアルデヒドとの反応性が低いため、フェノール樹脂の性能の改質効果が小さい問題がある。

本発明の変性フェノール樹脂の原料である石油系重質油類またはビッチ類は、原油の蒸留残油、水素分解残油、接触分解残油およびこれら残油の減圧蒸留物あるいは熱処理物として得られるものであり、これらの中から f_a 値および H_a 値の適当なものを選んで使用する。

本発明において使用するホルムアルデヒド重合物とは、バラホルムアルデヒド、ポリオキシメチ

- 9 -

- 10 -

レン（特に、オリゴマー）のような線状重合物およびトリオキサンのような環状重合物である。

石油系重質油類またはピッチ類とホルムアルデヒド重合物の混合比は、石油系重質油類またはピッチ類の平均分子量より計算される平均モル数1モルに対するホルムアルデヒド換算のホルムアルデヒド重合物のモル数として、1～10である。この混合比が1以下の場合には、得られる変性フェノール樹脂の硬化体の強度が低いので好ましくない。一方、10以上の場合には、得られる硬化体の性能、収量ともに殆ど変わらなくなるので、ホルムアルデヒド重合物をこれ以上多く使用することは無駄と考えられる。本発明における石油系重質油類またはピッチ類とホルムアルデヒド重合物の混合比は、好ましくは2～7である。

本発明における酸触媒として、ブレンステッド酸もしくはルイス酸が使用できるが、好ましくはブレンステッド酸が用いられる。ブレンステッド酸としては、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、塩酸、硫酸、硝酸、ギ酸等が使用出来るが、p

ートルエンスルホン酸、塩酸が特に優れている。

酸触媒の使用量は、石油系重質油類またはピッチ類とホルムアルデヒド重合物の合計量に対して0.1～30重量%、好ましくは1～10重量%である。酸触媒の使用量が少ない場合には、反応時間が長くなる傾向があり、また、反応温度を高くしないと反応が不十分になる傾向がある。一方、酸触媒の使用量が多くなってもその割には反応速度が速くならず、コスト的に不利になることがある。また、酸触媒の回収や中和除去が必要になることがあり、余分なコストがかかることがある。

本発明に用いるフェノール類は、好ましくはフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシンの群から選ばれた1種もしくは2種以上のフェノール系化合物である。

本発明において、フェノール類の添加は、滴下等の方法により少量ずつ添加し混合する。添加する速度は、反応混合物の全重量に対して0.05～5重量%/分であり、好ましくは0.1～2重量%/分である。添加する速度が0.05重量%

- 11 -

/分以下の場合には、添加に要する時間が長すぎ、コストが上昇するので好ましくない。一方、添加する速度が5重量%/分以上の場合には、添加したフェノール類が遊離ホルムアルデヒドと急速に反応するため、均一な混合物ないしは共縮合物を生成し難くなるので好ましくない。

このような不均一性が生じる原因は、ホルムアルデヒドに対する反応性が石油系重質油類またはピッチ類に比べフェノール類の方が著しく大きいためであり、初期のフェノール類の濃度を低く保たないと、ホルムアルデヒドがフェノール類もしくは反応により生成したフェノール類とホルムアルデヒドとの縮合物と選択的に反応し、系に難溶化するためではないかと推定される。或いは、ホルムアルデヒドが、フェノール類もしくは反応により生成したフェノール類とホルムアルデヒドの縮合物との反応に先に消費されてしまい、石油系重質油類またはピッチ類もしくは反応により生成した石油系重質油類またはピッチ類とホルムアルデヒドとの縮合物が、さらにホルムアルデヒドと

- 13 -

- 12 -

反応することが出来ず、反応系から分離するためではないかと推定される。

本発明において、フェノール類を添加開始する時期は、特に限定されないが、残存する遊離ホルムアルデヒド量から推定したホルムアルデヒドの反応率が70%以下、好ましくは50%以下である時点で、フェノール類を添加する。添加開始時期は、石油系重質油類またはピッチ類とホルムアルデヒドとの反応が実質的に進行していない時点であっても良い。ホルムアルデヒドの反応率が70%以上になると、フェノール類と反応するホルムアルデヒドの量が少なくなるため、生成した樹脂の性能が著しく低下し、極端な場合、硬化剤を添加しないと硬化体が得られなくなるので好ましくない。

フェノール類の添加量は、石油系重質油類またはピッチ類の平均分子量より計算される平均モル数1モルに対するフェノール類のモル数として、0.3～5である。この添加量が0.3以下の場合には、石油系重質油類またはピッチ類とホルム

- 14 -

アルデヒドとの反応性が、フェノール類とホルムアルデヒドとの反応性より劣ることから、充分な架橋密度に至らず、硬化体の強度が一般のフェノール樹脂に比べて低くなる問題がある。特に、耐衝撃性が低く、脆い欠点を示す。一方、フェノール類の添加量が5以上の場合には、フェノール樹脂の変性による改質効果が小さくて、好ましくない。本発明におけるフェノール類の添加量は、好ましくは0.5〜3である。

反応温度は、50〜160℃、好ましくは60〜120℃である。反応温度は、原料組成、反応時間、生成する樹脂の性状等を考慮して決定する。

反応時間は、0.5〜10時間、好ましくは1〜5時間である。反応時間は、原料組成、反応温度、フェノール類の添加速度、生成する樹脂の性状等を考慮して決定する。

本発明において、反応を回分式で行う場合に、一段階で行うことが可能であり、一段階の実施が好ましい。また連続式で行う場合には、従来の変性フェノール樹脂に用いられている、2種以上の

反応生成物を一定量ずつ連続混合するような制御の難しい装置を使用する必要がなく、中間部に完全混合型の反応容器を置き、その中に添加するフェノール類を一定量ずつ送り込むようにすればよい。このような装置は比較的安価であり、操作性は良好である。

本発明において、反応の際に溶媒を使用することが出来る。反応は無溶媒でも行うことが出来るが、その場合には反応の均一性に留意する必要がある。溶媒の使用により反応系の粘度が下がり、反応の均一性が改良される。しかし、硬化する以前に溶媒を除去する必要があるため、特殊なものを除いて、概してコストが上昇する。

溶媒としてはクロロベンゼンのようなハロゲン化芳香族炭化水素、ニトロベンゼンのようなニトロ化芳香族炭化水素、ニトロエタン、ニトロプロパンのようなニトロ化脂肪族炭化水素、パークレン、トリクレン、四塩化炭素のようなハロゲン化脂肪族炭化水素等が使用出来る。

本発明の方法で製造された変性フェノール樹脂

- 15 -

は、熱硬化性であるので、そのまま加熱することにより、容易に熱硬化体とすることができる。

また、本発明の方法で製造された変性フェノール樹脂は、それ自体、炭素成形品などのバインダーとして利用できる。

(作用)

本発明においては、石油系重質油類またはビッチ類のような縮合多環芳香族炭化水素により変性したので、フェノール樹脂の耐熱性、耐薬品性がより改良される。

本発明で使用する石油系重質油類、ビッチ類などのような芳香族炭化水素は、フェノール類と比較して、ホルムアルデヒドに対する反応性が極度に異なっているため、反応の最初から三者を混合して置いた場合には、主にフェノール樹脂のみが生成して、芳香族炭化水素は大部分未反応のまま相分離してしまうので、変性フェノール樹脂を得ることはできない。このため、従来では、予め芳香族炭化水素とホルムアルデヒドとを反応させて、

- 16 -

芳香族炭化水素-ホルムアルデヒド樹脂を作っておき、これを適宜フェノール類と混合して変性フェノール樹脂を得るという二段階の操作を要していた。

実際上に、これを効率よく製造するには、2組ないし3組の反応設備を必要とし、設備が高価であると共に、運転が難しい問題がある。

本発明では、変性フェノール樹脂を製造するにあたり、まず石油系重質油類またはビッチ類とホルムアルデヒドとの混合物に、酸触媒の存在下加熱攪拌しながら、フェノール類を少量ずつ添加してホルムアルデヒドと反応させ、同時に、生成する石油系重質油類またはビッチ類とホルムアルデヒドとの縮合物と前記フェノールを反応させることにより、均一な反応混合物とすることができる。回分式の場合には一段で反応することができ、連続式の場合でも簡単な設備で製造出来る、一定範囲の条件を見出したものである。

(実施例)

- 17 -

-127-

- 18 -

第1表 (反応原料の性状)

	原料	ビッチ
平均分子量	272	372
芳香族炭化水素分率 (f a)	0.68	0.80
芳香環水素量 (Ha) (%)	29	40
沸点 (常圧換算℃)	229.0 ~ 465.0	431℃以上
2~4 環の縮合多環芳香族炭化水素の割合 (%)	75.7	—
軟化点 (℃)	—	54

以下に、本発明を実施例により、さらに詳細かつ具体的に説明するが、これらは本発明を制限するものでない。

なお、実施例において使用する反応原料の性状を第1表に示す。原料油及びビッチは減圧軽油の流動接触分解 (FCC) で得た塔底油を蒸留して得たものである。

注) 平均分子量: 蒸気圧浸透法による値、

沸 点 : ASTM D-1160による値、

2~4 環の縮合多環芳香族炭化水素の割合

: 質量分析装置 (FI 法) を用いたタイプ分析による値、

軟化点 : プローテスターによる値、

実施例 1

- 19 -

第1表に示す原料油 200 g (0.74 mol)、パラホルムアルデヒド 90 g (ホルムアルデヒド換算モル数、3.0 mol、以下同様)、p-トルエンスルホン酸 (1水和物) 17.8 g をガラス製反応器に仕込み、攪拌しながら 80℃まで昇温した。80℃で15分間保って反応させた後、フェノール 66 g (0.70 mol) を 1 cc/分 (石油系重質油類またはビッチ類とホルムアルデヒド重合物の合計重量に対して、0.34%/分、以下同様) の滴下速度で滴下しつつ、60分間反応を続けた。フェノール滴下終了後、さらに2時間攪拌を継続して反応させた。反応終了後、反応物を取り出し、冷却して変性フェノール樹脂 364 g を得た。

生成した変性フェノール樹脂の軟化点をフローテスター (島津製作所製 CFT-20) で測定したところ、42℃であった。この変性フェノール樹脂を 200℃で20分間処理したところ熱硬化体が得られた。

また、この変性フェノール樹脂を金型中に入れ

て、400 kg/cm²・G の加圧下に、200℃で1時間保持したところ、緻密な成形体得られ、耐酸性も良好であった。

実施例 2

第1表の原料油 300 g (1.1 mol)、パラホルムアルデヒド 180 g (G. 0 mol)、p-トルエンスルホン酸 (1水和物) 30.6 g、クロロベンゼン 165 g をガラス製反応器に仕込み、攪拌しながら 80℃まで昇温した。80℃で20分間保って反応させた後、フェノール 130 g (1.4 mol) を 2 cc/分 (0.42%/分) の滴下速度で滴下しつつ、60分間反応させた。滴下終了後、さらに20分間攪拌を継続して反応させた。反応終了後、反応混合物を n-ヘキサン 1700 g に注ぎ込み、変性フェノール樹脂を沈降させた。沈降物を濾過・洗浄後、25℃で減圧乾燥して、変性フェノール樹脂 500 g を得た。

生成した変性フェノール樹脂の軟化点をフローテスターで測定したところ、99℃であった。こ

の変性フェノール樹脂を200℃で10分間処理したところ熱硬化体が得られた。

また、この変性フェノール樹脂を金型中に入れて、400 kg/cm²・Gの加圧下に、200℃で30分間保持したところ、緻密な成形体を得た。

実施例3

第1表の原料油150 g (0.55 mol)、パラホルムアルデヒド100 g (3.3 mol)、塩酸23.3 g、クロルベンゼン110 gをガラス製反応器に仕込み、攪拌しながら90℃まで昇温した。90℃になった時点で、フェノール60 g (0.64 mol)を1 cc/分(0.40%/分)の滴下速度で滴下し、フェノールの滴下終了後、さらに、15分間攪拌して反応させた。反応終了後、反応混合物を880 gのn-ヘキサンに注ぎ込み、変性フェノール樹脂を沈澱させた。沈澱物を濾過・洗浄後、25℃で減圧乾燥して、変性フェノール樹脂175 gを得た。

生成した変性フェノール樹脂の軟化点をフロー

- 23 -

生成した樹脂の軟化点をフローテスターで測定したところ、69℃であった。この変性フェノール樹脂を200℃で20分間処理したところ、熱硬化体が得られた。

また、この変性フェノール樹脂を金型中に入れて、400 kg/cm²・Gの加圧下に、200℃で1時間保持したところ、緻密な成形体を得られた。

実施例5

第1表で得られたピッチ186 g (0.50 mol)、パラホルムアルデヒド60 g (2.0 mol)、p-トルエンスルホン酸(1水和物)13.9 g、クロルベンゼン110 gをガラス製反応器に仕込み、攪拌しながら70℃まで昇温した。70℃になった時点で、フェノール32.5 g (0.35 mol)を1 cc/分(0.41%/分)の滴下速度で滴下した。フェノール滴下終了後、さらに15分間攪拌して反応させた。反応終了後、反応混合物を1020 gのn-ヘキサンに注ぎ込み、変性フェノール樹脂を沈澱させた。沈澱物を濾過・洗浄後、25℃で減圧乾燥して、変

性フェノール樹脂243 gを得た。

また、この変性フェノール樹脂を金型中に入れて、400 kg/cm²・Gの加圧下に、250℃で1時間保持したところ、緻密な成形体を得られた。

実施例4

第1表の原料油150 g (0.55 mol)、パラホルムアルデヒド90 g (3.0 mol)、p-トルエンスルホン酸(1水和物)15.3 g、クロルベンゼン83 gをガラス製反応器に仕込み、攪拌しながら95℃まで昇温した。95℃になった時点で、p-クレゾール65 g (0.60 mol)を1 cc/分(0.42%/分)の滴下速度で滴下しつつ60分間反応させた。p-クレゾールの滴下終了後、さらに1時間攪拌して反応させた。反応終了後、反応混合物を880 gのn-ヘキサンに注ぎ込み、変性フェノール樹脂を沈澱させた。沈澱物を濾過・洗浄後、25℃で減圧乾燥して変性フェノール樹脂241 gを得た。

- 24 -

性フェノール樹脂243 gを得た。

生成した変性フェノール樹脂の軟化点をフローテスターで測定したところ、132℃であった。この変性フェノール樹脂を200℃で20分間処理したところ、熱硬化体が得られた。

また、この変性フェノール樹脂を金型中に入れて、400 kg/cm²・Gの加圧下に、200℃で1時間保持したところ、緻密な成形体を得られた。

実施例5

第1表で得られた原料油225 g (0.83 mol)、トリオキサン60 g (ホルムアルデヒド換算モル数、2.0 mol)をガラス製反応器に仕込み、攪拌しながら60℃まで昇温した。60℃になった時点で、p-トルエンスルホン酸(1水和物)17.8 gを加え、さらに攪拌しながら95℃まで昇温した。95℃になった時点で、フェノール40 g (0.42 mol)を1 cc/分(0.35%/分)の滴下速度で滴下した。フェノール滴下終了後、反応容器より反応生成物を取り出し、冷却して、変性フェノール樹脂331 gを

得た。

この生成した樹脂の軟化点をフローテスターで測定したところ、69℃であった。この炭性フェノール樹脂を200℃で15分間処理したところ、熱硬化体を得られた。

また、この炭性フェノール樹脂を金型中に入れて、400 kg/cm²・Gの加圧下に、200℃で1時間保持したところ、緻密な成形体を得られた。

(発明の効果)

本発明の方法により得られた炭性フェノール樹脂からの硬化成形体は：

①不活性雰囲気中および空气中で数時間の300℃の加熱でも実質的な変質を生じない。

②また、機械的強度は従来のフェノール樹脂とほぼ同様の大きさを示す。

③ガラス転移点が従来のフェノール樹脂のそれに比べ、数10℃～100℃前後高くなっており、従来のフェノール樹脂よりも耐熱性が優れている。

④高温時の電気的性質の劣化が少なく、プリン

ト配線基板などの電気絶縁材料として優れた性能を示す。

また、本発明の方法により得られた炭性フェノール樹脂は：

①耐光性が優れており、黒色塗料のベース樹脂として使用出来る。

②耐熱性が優れており、炭素繊維等を強化材料とする複合材料のマトリックス樹脂として優れている。

③また、高温で加熱する際に炭化して残留する率が高く、炭素成形品のバインダーとして使用出来る。特に、炭素繊維を成形するバインダーとして使用し、炭化して炭素・炭素複合材料に加工することが出来る。

代理人

伊 藤

